



TITLE:

# Polarized Infrared Spectra of Molecular Crystals( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Hayashi, Soichi

---

CITATION:

Hayashi, Soichi. Polarized Infrared Spectra of Molecular Crystals. 京都大学, 1966, 理学博士

ISSUE DATE:

1966-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211849>

RIGHT:

氏 名	林 宗 市 はやし そう いち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 129 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	<b>Polarized Infrared Spectra of Molecular Crystals</b> (分子結晶の偏光赤外スペクトル)
論文調査委員	(主 査) 教 授 後 藤 廉 平 教 授 辻 川 郁 二 教 授 小 泉 直 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

分子結晶の偏光赤外スペクトルを解析して各振動の遷移モーメントの大きさおよび方向を決定することは、スペクトルの帰属や構造未知の分子結晶ならびに結晶性高分子の構造を推定するのに役立つばかりでなく、吸収強度の計算などを行なう場合の基礎的な知見を与えるものとして重視されている。しかし、今のところ分子結晶について遷移モーメントの方向が決定された例は比較的少ない。そこで、申請者は赤外吸収スペクトルの測定に適当な配向と厚さを持つ結晶をつくり、赤外二色比を測定して、これから正確に遷移モーメントの方向を求める解析法を検討し、種々の分子について赤外吸収スペクトルの帰属を明らかにした。

主論文第 1 部では、斜方晶系に属する試料について置換ベンゼンの CH 面外変角振動およびその結合音（倍音を含む）による吸収の遷移モーメントの方向を赤外二色性の測定によって決定し、その結果を X 線解析から得られた結果と比較した。用いた試料はアセトアニリド、m-ジニトロベンゼン、p-ジメトキシベンゼンである。これらの試料の配向結晶は次の方法で作った。光学的平面に磨いた 2 枚の岩塩板の間に試料を入れ、加熱融解後、融液の一端に種となる結晶を特定の方向に向けて接融し温度勾配をつけながら徐々に冷却する。このようにして作った試料は X 線回折により、配向性のよい結晶であることを確かめた。こうして結晶面の異なる二種類の試料について得られた偏光赤外スペクトルから二色比を求めるのであるが、この場合、一般に用いられている塩化銀の偏光子を通った光は必ずしも完全な偏光ではないのでこれを用いて測定した見かけの二色比は真の値に比べて小さくなる。そこで、遷移モーメントの方向を正確に決定するために必要な真の二色比を求める補正式を導いた。得られた遷移モーメントの方向は CH 面外変角振動に関してはベンゼン面に垂直で、その 2 結合音 (binary combination) はベンゼン面に平行であることを確かめた。この結果から、これらの振動に関して遷移モーメントの方向を求める場合、分子間の相互作用は無視してよいことを推定した。また、ベンゼン核のみに注目すると、上記の分子は  $C_{2v}$  あるいは  $V_h$  の対称性をもっていると考えられるから、CH 面外変角振動およびそれらの結合についてはそれ

ぞれの属する対称種によって期待される遷移モーメントの方向が求められる。m-ジニトロベンゼンのように分子全体がベンゼン核のみのときと同じ対称性をもつ場合には結合音の遷移モーメントの方向は期待される方向と一致するが、その他の場合には完全には一致しない。一般にCH面外変角振動の振動数は置換基の影響をほとんど受けないとされているが、上の事実から遷移モーメントに関しては置換基が影響し、したがってこれらの吸収を用いて構造を推定する場合には、分子全体の対称性を考慮する必要があることを指摘した。

主論文第2部では、遷移モーメントの方向を求める従来の計算法は複雑でしかも任意性があるので新たに計算が簡単で、しかも任意性の少ない解析法を考案した。この方法は平面对称性をもつ分子に適用されるものであって、X線解析から得られた対称面と結晶軸との傾きから面内振動および面外振動について期待される遷移モーメントの傾斜角をあらかじめ計算して図示しておき、これと実測された赤外二色比から遷移モーメントの方向を求める方法である。この方法をコハク酸イミドに適用し、さらにこの方法を拡張してアセトアニリドに適用した。

コハク酸イミドの場合、NH伸縮振動の遷移モーメントの方向はNH結合方向とほぼ一致しているが、正確には $12^\circ$ の角度をもち、水素結合の方向とほぼ一致していることがわかった。分子間の相互作用については因子群解析の立場からくわしく論議し、分子間の相互作用は無視してもよいと結論した。

つぎに平面对称性をもつ分子に適用できる上記の方法を二つの平面部分からなる分子の場合に拡張し、アセトアニリドに適用した。アセトアニリドはX線解析の結果、ベンゼン核およびアミド基がそれぞれ近似的に平面对称性をもち、この二つの対称面は互いに約 $30^\circ$ の角度をなしていることがわかっている。これに上記の拡張された方法を用いると、個々の吸収がどちらの平面の振動によるか、また、面内振動であるか、面外振動であるかがただちに判別できることがわかった。アミドⅢの帰属については明らかでなかったもので、重水素化および遷移モーメントの方向から詳細に検討して、 $1320\text{cm}^{-1}$ の吸収をアミドⅢに帰属した。また、重水素化によって移動する $1268\text{cm}^{-1}$ の吸収の帰属についても検討し、これをC<sub>1</sub>-N伸縮振動に帰属した。

要するに、斜方晶系に属する配向性のよい結晶を作り、その赤外二色比とX線解析の結果とを用いて遷移モーメントの方向を求める簡単な方法を見出し、数種類の試料について赤外吸収の遷移モーメントの方向を求めるとともに、その帰属をも明らかにした。また、これらの場合、分子間の相互作用は無視してもよいと推論した。

参考論文その1：アスファルト、ロジンその他の粘稠物質の曳糸性および脆性破壊の限界条件を研究した。

参考論文その2：液体炭化水素の熱酸化過程を赤外吸収スペクトルを用いて研究した。

参考論文その3：臭化銀に吸着した増感色素の分子状態を赤外吸収スペクトルを用いて研究した。

参考論文その4：テトラシアノエチレン分子の振動計算を行ない、赤外吸収スペクトルならびにラマンスペクトルを測定して、その帰属を明らかにした。

参考論文その5、6および7：いずれも配向性分子結晶の赤外二色性を測定して分子の遷移モーメントの方向を求めたものであって、主論文の基礎となったものである。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、配向性分子結晶について、赤外二色性の測定を行ない、X線解析法を併用して分子振動に関する遷移モーメントの方向を決定し、スペクトルの帰属と分子構造を吟味するのが目的である。

主論文第1部は斜方晶系に属するベンゼン置換体の分子結晶について行なった研究で、試料としてはm-ジニトロベンゼン、アセトアニリド、およびp-ジメトキシベンゼンを用いている。まず、各ベンゼン置換体の面外水素振動の結合音を測定して、分子の対称性を考慮し、基準振動の組合せを推定してその帰属を行ない、予想される基準振動数と実測値とを比較してよく一致することを示している。つぎに、置換ベンゼンの分子構造から面外水素振動の遷移モーメントの方向が予想されるので、X線解析法によって、その方向を計算し、その結果を、赤外二色性から求めた結果と比較して互によく一致することを示している。なお、赤外二色比を求めるときに、偏光の不完全度を考慮すべきことを指摘し、その補正式を導いている。

主論文第2部においては、上記の方法をベンゼン置換体以外の、平面对称性のみをもつ分子（コハク酸イミド）に適用しているが、従来の方法によると遷移モーメントの方向は、計算が複雑であるばかりでなく、結晶の対称性のために一義的に決定できない。そこで、申請者は、分子の対称面を基準として、これに対する面外および面内振動の遷移モーメントの理論的投影図をつくり、赤外二色性から求めた結果との対応性を検討して吸収スペクトルの帰属を行なっている。その結果、N-H伸縮振動の遷移モーメントの方向はNHの結合方向よりむしろ水素結合方向と一致することを指摘している。

さらに上の方法を二つの平面部分からなる分子（アセトアニリド）に拡張して個々の吸収スペクトルがどちらの平面に属するか、また、面内振動であるか面外振動であるかを判別できることを示している。

参考論文(1)はレオロジー関するものであり、その他はいずれも赤外吸収スペクトルによる分子構造に関する研究であって、申請者の広い学識とすぐれた研究能力を示すものである。

要するに、配向性分子結晶の赤外二色性を測定して分子振動の遷移モーメントの方向を決定し、スペクトルの帰属を明らかにすることができることを示したものであって、参考論文とともに分子構造の研究に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。